



Rec'd PCT/PTO 02 JUL 2004

REC'D 24 MAR 2003

WIPO PCT

#0

BREVET D'INVENTION

10/500699

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

REC'D 24 MAR 2003

WIPO PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 JAN. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITE

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY


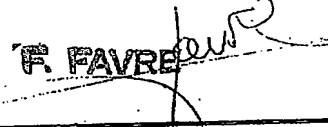
INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 11 JAN 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0200317 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 11 JAN. 2002 PAR L'INPI		51 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE " RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Florence LIGNEAUT Centre de Recherches de Lyon B.P. 62 69192 SAINT FONS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02002			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) UTILISATION DU SULFURE DE ZINC COMME AGENT ANTIACARIEN.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIANYL	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	26, quai Alphonse le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 11 JAN 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0200317 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 V / 260893	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			R 02002		
6 MANDATAIRE					
Nom			ESSON		
Prénom			Jean-Pierre		
Cabinet ou Société			RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			8207		
Adresse		Rue		Centre de Recherches de Lyon B.P. 62	
		Code postal et ville		69192 SAINT FONS CEDEX	
N° de téléphone (facultatif)			04 72 89 63 04		
N° de télécopie (facultatif)			04 72 89 69 68		
Adresse électronique (facultatif)					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI		
 ESSON Jean-Pierre			 F. FAVRE		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

UTILISATION DU SULFURE DE ZINC COMME AGENT ANTIACARIEN

L'invention concerne une nouvelle utilisation du sulfure de zinc, à titre d'agent antiacarien. L'invention concerne également des compositions à propriétés
5 antiacariennes comprenant du sulfure de zinc comme additif, notamment des compositions polymériques ainsi que des fils, fibres, filaments et articles obtenus à partir de ces compositions.

Les acariens sont nuisibles non seulement pour l'agriculture, les jardins, la sylviculture, mais également pour l'homme. Ils peuvent provoquer notamment des
10 allergies, de l'asthme, des rhinites ou conjonctivites chez ce dernier. Dans l'habitat humain par exemple, les acariens sont présents en quantité non négligeable notamment dans les tapis, les moquettes, l'ameublement, les revêtements de surface, les canapés, les rideaux, la literie, les matelas et oreillers. Dans de nombreuses applications telles que le domaine textile, on cherche donc à limiter le développement d'acariens dans les
15 surfaces textiles par exemple, dans un but de prévention des affections chez l'homme dues aux acariens. Dans les secteurs médicaux il est également de grande importance de limiter le développement des acariens sur les outils de travail, sur les matériaux de construction, sur les vêtements.

Des compositions insecticides et acaricides organiques sont connues notamment
20 dans le domaine de l'agriculture. De telles compositions sont par exemple décrites dans le brevet FR 2710239. Ces compositions peuvent être appliquées par pulvérisation, par vaporisation, par poudrage, par diffusion de granulés et par fumigation, directement ou à l'aide d'appareils, sur des insectes et acariens nuisibles ou sur les lieux où les insectes et acariens nuisibles sont présents.

25 D'autres agents présentant des propriétés biocides sont connus depuis fort longtemps et sont utilisés par exemple pour des applications cosmétiques ou pour des applications fongicides. Parmi ces agents, les éléments à base de métaux tels que l'argent, le cuivre ou le zinc sont les plus connus.

Afin de conférer aux surfaces textiles des propriétés biocides, de nombreux apprêts
30 contenant des composés bio actifs ont été développés. Toutefois ces apprêts ont toujours une tenue limitée et leur effets disparaissent après un ou plusieurs lavages. Il est donc dans de nombreux cas plus intéressant d'introduire le principe actif directement dans l'article devant présenter une propriété bio active.

A cet effet il est connu d'introduire un agent bio actif dans des fils filés en solution
35 ou filés par coagulation. L'agent bio actif est alors introduit dans le solvant du polymère.

Des agents antiacariens organiques commerciaux sont également connus. On peut citer par exemple le benzoate de benzyle, la perméthrine, le butyl 3 iodo 2 propynyl ester

de l'acide carbamique commercialisé par la société Troy sous la référence Kertex 100. Ces agents ne peuvent toutefois pas être introduits dans des polymères thermoplastiques, puisqu'ils ne résistent pas aux températures de mises en forme de ces derniers ou peuvent être transformés à ces températures.

5 D'autres agents bioactifs pouvant être incorporés dans des polymères thermoplastiques ont été développés. La demande de brevet WO 0111956 décrit par exemple l'utilisation d'un complexe polymère dendritique / composé biocide à base d'au moins un métal ou ion métallique biocide. Ce complexe peut être introduit dans le polymère thermoplastique en fondu.

10 Pour les polymères mis en forme en phase fondue, il est connu d'introduire des charges inorganiques supportant un élément à base de métal bioactif. Ces charges peuvent être introduites au cours du processus de polymérisation ou au cours du processus de mise en forme. De très nombreuses solutions sont proposées pour la réalisation de charges minérales. Ces charges doivent présenter une dispersabilité
15 suffisante dans le polymère, une couleur acceptable et elles ne doivent pas trop altérer les propriétés des polymères. On peut citer comme exemple de charge minérale antiacarienne un verre chargé en acide borique commercialisé par la société Ishisuka Glass sous la référence Segurocera.

On recherche toujours de nouvelles charges antiacariennes de faible coût et aisées
20 à mettre en œuvre dans des compositions polymériques notamment.

Ainsi le sulfure de zinc, charge minérale connue en tant que telle par exemple comme agent matifiant de fils textiles obtenus par filage de compositions polymériques, présente également des propriétés antiacariennes ainsi que les propriétés recherchées
25 au niveau du coût, de la facilité de mise en œuvre, de l'introduction dans des matrices polymériques : en effet il se disperse aisément dans ces matrices, et il résiste à leurs températures de mise en forme et n'est pas modifié à ces températures.

La présente invention a donc pour premier objet la nouvelle utilisation du sulfure de zinc comme agent antiacarien.

Dans un second objet, l'invention concerne également des compositions à
30 propriétés antiacariennes comprenant du sulfure de zinc comme additif, et notamment des compositions polymériques.

L'invention concerne enfin, dans un troisième objet, des fils, fibres, filaments et articles obtenus à partir des compositions décrites ci-dessus. Ces fils, fibres, filaments et articles présentent de très bonnes propriétés antiacariennes permanentes.

35 Le sulfure de zinc est une particule pouvant être de faible diamètre, de l'ordre de 0,3 μm , ce qui permet son utilisation dans les fils, fibres, filaments textiles notamment.

Les acariens appartiennent au groupe des arthropodes divisés en sous-classes : insectes et arachnides. Les acariens sont des arachnides et sont souvent parasites et pathogènes. Il existe une multitude d'acariens connus, plusieurs dizaines de milliers, dont un nombre très limité est nuisible pour l'homme. Les acariens ont une taille de 200 à 500 microns et sont, pratiquement, invisibles à l'œil. Ils vivent essentiellement dans une atmosphère humide (65 à 80% d'humidité relative), obscure et à des températures moyennes idéales de 15 à 25°C. Leur durée de vie est de +/- 3 mois.

On peut citer comme espèces d'acariens par exemple les espèces des genres *Acarus*, *Tyrophagus* et autres. L'espèce *Dermatophagoïdes* est notamment présente dans les poussières de maison et concerne donc plus particulièrement les nuisances chez l'homme. On retrouve deux variétés de *Dermatophagoïdes*, le *D. pteronyssinus* et le *D. farinae*. Les acariens de l'espèce *Dermatophagoïdes* se nourrissent principalement de squames humaines et de déchets des ongles, cheveux, poils, de résidus de la nutrition etc. On s'intéresse plus particulièrement dans la présente invention à l'espèce des *Dermatophagoïdes*.

Selon le premier objet de l'invention, le sulfure de zinc peut être introduit dans tout environnement comprenant des acariens afin de réduire ou éliminer la quantité d'acariens présents dans l'environnement. Par "environnement" on entend tout milieu comprenant au moins des acariens. L'environnement peut être un gaz, de préférence l'air.

Par "réduire" on entend diminuer la quantité d'acariens présents dans l'environnement, comparée à la quantité présente dans l'environnement avant l'introduction dans l'environnement du sulfure de zinc. Par "réduire" on entend également réduire le taux de croissance des nouveaux acariens dans le temps et dans l'environnement. Par "réduire" on entend aussi réduire le taux de reproduction des acariens. Par "éliminer" on entend éliminer de l'environnement la majorité des acariens, c'est-à-dire tuer les acariens présents dans l'environnement (acaricide) ou les rendre inactifs. Par "éliminer" on entend également prévenir la croissance de nouveaux acariens.

Le sulfure de zinc du premier objet de l'invention peut être utilisé en l'état, c'est-à-dire seul, mais il est de préférence supporté par différents supports inactifs sous forme liquide, solide ou gazeuse. De plus, on peut si nécessaire ajouter des additifs tels qu'un tensioactif, un dispersant, un adhésif, un stabilisant et des propulseurs, pour préparer des formulations telles que des poudres pour poudrage, des granulés, des émulsions, des solutions dans une huile, des poudres mouillables, des sols, des compositions fluides, des aérosols, des agents d'enrobage, des fumigants, agents de fumage et ULV (formulations pour agents à très faible volume).

La quantité de sulfure de zinc du premier objet de l'invention appliquée peut varier avec la forme de formulation, ainsi qu'avec l'heure et la date, le lieu et le mode d'application, la nature des organismes nuisibles et le degré de lésion.

5 L'application du sulfure de zinc du premier objet de l'invention peut se faire par exemple par pulvérisation, par vaporisation, par poudrage, par diffusion de granulés et par fumigation, directement ou à l'aide d'appareils, sur des acariens nuisibles ou sur les lieux où les acariens nuisibles se développent.

Le sulfure de zinc de l'invention comme agent antiacarien peut également être mis en œuvre dans toute composition, et en particulier dans toute composition ou produit
10 utilisés dans le domaine des fils, fibres, filaments et articles textiles. Il peut en particulier être mis en œuvre dans des compositions polymériques.

Ainsi le second objet de l'invention concerne des compositions à propriétés antiacariennes comprenant du sulfure de zinc comme additif, et notamment des compositions polymériques.

15 Le sulfure de zinc en tant qu'agent antiacarien peut être utilisé comme additif par exemple dans des formulations d'ensimage de fils, fibres et filaments, dans des formulations d'apprêts ou de teintures appliqués sur des surfaces textiles, dans des formulations détergentes telles que des lessives, dans des colles ou adhésifs utilisés par exemple pour la fabrication de moquettes ou de revêtements, dans des supports de
20 surfaces textiles etc.

Selon un mode de réalisation particulier du second objet de l'invention, la proportion en poids de sulfure de zinc par rapport au poids total de la composition est inférieure ou égale à 5%. Cette proportion est de préférence inférieure ou égale à 1%.

25 Selon un mode de réalisation préférentiel du second objet de l'invention, la composition est une composition polymérique.

La composition polymérique de l'invention comprend une matrice polymérique. Toute matrice polymérique connue de l'homme du métier peut être mise en œuvre dans le cadre de la présente invention.

La matrice polymérique de l'invention est de préférence une matrice
30 thermoplastique. La matrice thermoplastique conforme à l'invention est un polymère thermoplastique.

A titre d'exemple de polymères pouvant convenir, on cite : les polylactones telles que la poly(pivalolactone), la poly(caprolactone) et les polymères de la même famille; les polyuréthanes obtenus par réaction entre des diisocyanates comme le 1,5-naphtalène
35 diisocyanate; le p-phénylène diisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-biphényl diisocyanate, le 4,4'-

diphénylisopropylidène diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphényl diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le toluidine diisocyanate, le hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane et composés de la même famille et les diols à longues chaînes linéaires comme le poly(tétraméthylène adipate), le poly(éthylène adipate), le poly(1,4 -butylène adipate), le poly(éthylène succinate), le poly(2,3-butylène succinate), les polyéther diols et composés de la même famille; les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate], le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-phényl)carbonate] et polymères de la même famille; les polysulfones; les polyéthers; les polycétones; les polyamides comme le poly(4-amino butyrique acide), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl hexaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène téréphtalamide), et polymères de la même famille; les polyester comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate, le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate et les polymères de la même famille; les poly(arylène oxydes) comme le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde), le poly(2,6-diphényl-1,4-phénylène oxyde) et les polymères de la même famille ; les poly(arylène sulfides) comme le poly(phénylène sulfide) et les polymères de la même famille; les polyétherimides; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène- acétate de vinyle, et les polymères de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymères comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le poly(n-propyl méthacrylate), le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène- acide acrylique, les copolymères éthylène- alcool vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle - styrène , les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfinés comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les polymères de la même famille; les ionomères; les poly(épichlorohydrines); les poly(uréthane) tels que produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le triméthylol-propane, le 1,2,6-

hexanetriol, le sorbitol, le pentaérythritol, les polyéther polyols, les polyester polyols et composés de la même famille avec des polyisocyanates comme le 2,4-tolylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicycohéxylméthane diisocyanate et les composés
5 de la même famille; et les polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de sodium du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane et de la 4,4'-dichlorodiphényl sulfone; les résines furane comme le poly(furane); les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, propionate de cellulose et les polymères de la même famille; les silicones comme le poly(diméthyl siloxane), le poly(diméthyl siloxane
10 co-phénylméthyl siloxane), et les polymères de la même famille; les mélanges d'au moins deux des polymères précédents.

Selon une variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique est un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes
15 macromoléculaires étoiles ou H sont par exemple décrits dans les documents FR 2 743 077, FR 2 779 730, US 5 959 069, EP 0 632 703, EP 0 682 057 et EP 0 832 149.

Selon une autre variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique de l'invention est un polymère de type arbre statistique, de préférence un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre
20 statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document WO 99/03909.

La matrice thermoplastique de l'invention peut également être une composition comprenant un polymère thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus.

25 Les compositions de l'invention peuvent également comprendre un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre toute combinaison de polymère thermoplastique étoile, H, arbre, copolyamide hyperbranché décrit ci-dessus.

30 Comme autre type de matrice polymérique pouvant être mise en œuvre dans le cadre de l'invention, on peut citer les polymères thermostables : ces polymères sont de préférence infusibles ou présentent un point de ramollissement supérieur à 180°C, de préférence $\geq 200^\circ\text{C}$, ou supérieur. Ces polymères thermostables peuvent par exemple être choisis parmi les polyamides aromatiques, les polyamides imide tels que les
35 polytrimellamide -imide, ou les polyimides tels que les polyimides obtenus selon le document EP 0119185, connus dans le commerce sous la marque P84. Les polyamides

aromatiques peuvent être tels que décrits dans le brevet EP 0360707. Ils peuvent être obtenus selon le procédé décrit dans le brevet EP 0360707.

Comme autre matrice polymérique, on peut citer également la viscose, la cellulose, l'acétate de cellulose etc.

5 La matrice polymérique de l'invention peut également être du type des polymères utilisés dans les adhésifs, tels que les copolymères d'acétates de vinyles plastisol, les latex acryliques, les latex uréthanes, les PVC plastisol etc.

Parmi ces matrices polymériques, on préfère tout particulièrement les polyamides semi-cristallins, tels que le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 11, le polyamide 10 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, les polyamides semi-aromatiques obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL; les polyesters tels que le PET, le PBT, le PTT; les polyoléfinés tels que le polypropylène, le polyéthylène; les polyamides aromatiques, les polyamide imide ou les polyimides; les latex tels que les 15 latex acryliques et uréthane; le PVC, la viscose, la cellulose, l'acétate de cellulose; leurs copolymères et alliages.

Les compositions peuvent contenir tous les autres additifs pouvant être utilisés, par exemple des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, des matifiants tels que le dioxyde de titane.

20 Le troisième objet de l'invention concerne les fils, fibres, filaments et articles obtenus à partir des compositions décrites ci-dessus.

En effet, les compositions selon l'invention peuvent être mises en forme de fils, fibres et filaments par filage. Elles peuvent également être mises en forme d'articles moulés, par exemple par injection ou par extrusion.

25 Les fils, fibres et filaments de l'invention peuvent être obtenus par exemple par filage en fondu, ou par filage par voie humide, des compositions de l'invention.

Les compositions sont de préférence réalisées par introduction du sulfure de zinc dans le polymère fondu dans un dispositif de mélange, par exemple en amont d'un dispositif de filage. Elles peuvent également être réalisées par introduction du sulfure de 30 zinc dans une solution de polymère, par exemple en amont d'un dispositif de filage par voie humide.

Par filage des compositions de l'invention, on peut obtenir par exemple des fils multifilamentaires continus, des fibres courtes ou longues, des monofilaments, des filés de fibres, des nappes, des rubans, des câbles etc. Il peut s'agir également de fils 35 continus gonflants (BCF : "Bulk Continuous Filament"), utilisés notamment pour la fabrication de revêtements textiles, tels que les moquettes et tapis.

Tous les traitements classiques dans le domaine textile peuvent être appliqués aux fils, fibres et filaments de l'invention, tels que l'étirage, la texturation, la teinture etc.

Dans le domaine des fils, fibres, filaments textiles, la faible taille des particules de sulfure de zinc -dont le diamètre peut être de l'ordre de $0,3\mu\text{m}$ - est un avantage dans les
5 procédés de filage notamment.

Les fils, fibres et filaments décrits ci-dessus présentent des propriétés antiacariennes permanentes.

L'invention concerne également des articles obtenus à partir des fils, fibres, filaments décrits ci-dessus. De tels articles peuvent être obtenus notamment à partir d'un
10 seul type de fils, fibres, filaments ou au contraire à partir d'un mélange de fils, fibres, filaments de types différents. L'article comprend au moins en partie des fils, fibres, filaments selon l'invention. Pour un type donné de fils, fibres, filaments -par exemple des fils, fibres, filaments ne contenant pas de sulfure de zinc-, des fils, fibres ou filaments de natures différentes peuvent être utilisés dans l'article de l'invention.

15 Comme articles, on peut citer par exemple des articles tissés, non tissés, tricotés.

La présente invention concerne également les articles textiles composites, c'est-à-dire les articles textiles à plusieurs composants. Ces composants peuvent être par exemple des fibres courtes, des supports, des adhésifs ou colles, des articles obtenus à partir de fils, fibres, filaments tels que des articles non tissés etc.

20 Comme articles textiles composites, on peut citer par exemple les surfaces floquées dont les principaux composants sont généralement des fibres courtes, un adhésif ou une colle, et un support.

On peut citer également les surfaces touffetées utilisées notamment dans les moquettes, les revêtements d'ameublement ou muraux etc., dont les principaux
25 composants sont généralement des fils, fibres, filaments ou des articles obtenus à partir de fils, fibres, filaments, un support, et éventuellement un adhésif ou colle.

Dans le cadre de l'invention, au moins un des composants de l'article textile composite comprend du sulfure de zinc.

Dans une surface floquée par exemple, le sulfure de zinc peut être présent dans les
30 fibres de la surface floquée et/ou dans la colle ou adhésif utilisé pour le floquage et/ou dans le support de la surface floquée.

Les fibres d'une surface floquée peuvent par exemple être des fibres selon l'invention. L'adhésif ou la colle d'une surface floquée ou touffetée peut être obtenu à partir d'une composition selon l'invention. Le support d'une surface floquée ou touffetée
35 peut également être obtenu à partir d'une composition ou d'un article selon l'invention.

Les articles textiles décrits ci-dessus présentent des propriétés antiacariennes permanentes.

Les compositions, fils, fibres, filaments, articles et articles textiles composites peuvent être mis en œuvre dans la fabrication de tout produit susceptible d'être en contact avec des acariens, tels que les moquettes, les tapis, les revêtements d'ameublement, les revêtements de surface, les canapés, les rideaux, la literie, les matelas et oreillers etc.

D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif.

10

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation des échantillons de poudre de polyamide 6.6 additionné ou non de ZnS et caractérisation.

Préparation des échantillons

Le polyamide 66 mis en œuvre est un Polyamide 66 ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative de 2,5 (mesurée à une concentration de 10 g/l dans de l'acide sulfurique à 96%). Le ZnS utilisé a une granulométrie centrée autour de 0.3µm. L'incorporation du ZnS dans le PA66 se fait par mélange. Le mélange est séché 16h à 80°C sous vide de 50 mbars environ puis introduit dans un dispositif d'extrusion double vis qui assure le mélange en phase fondue. Le taux d'incorporation de ZnS est de 0.5 ou 1% en poids par rapport au poids total de la composition. Le jonc obtenu en sortie du dispositif d'extrusion est trempé dans de l'eau à 20°C environ puis concassé et broyé avec un broyeur ultra centrifuge Retsch ZM 1000. La granulométrie de la poudre obtenue est inférieure à 500µm.

25

Les caractéristiques de marche de l'extrudeur sont précisées ci-après :

- ☐ Température du fondu : 282°C environ
- ☐ Vitesse des vis : 100 tours/min
- ☐ Temps de séjour en fondu : 4 minutes

30

Caractérisation des échantillons

La poudre obtenue à partir du jonc sorti de l'extrudeur a été caractérisée par une mesure de la masse molaire de la matrice. La mesure de masse molaire est réalisée par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le Dichlorométhane après dérivatisation avec l'anhydride trifluoroacétique, par rapport à des solutions étalons de polystyrène (PS). La technique de détection utilisée est la réfractométrie. La masse

35

moléculaire de la matrice est estimée comme le maximum du pic réfractométrique. Les résultats obtenus sur les poudres préparées sont précisés ci-après

<i>Composition</i>	<i>Masse du PA par GPC avec détection au réfractomètre</i>
PA 66	69 000 g/mol éq PS
PA 66 + 0.5% ZnS	70 000 g/mol éq PS
PA 66 + 1% ZnS	67 000 g/mol éq PS

5

Exemple 2 : Préparation des échantillons de fils de polyamide 6.6 additionné ou non de ZnS et réalisation d'une surface tricotée

Préparation des échantillons

Le polyamide 66 mis en œuvre est un Polyamide 66 ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative de 2,5 (mesurée à une concentration de 10 g/l dans de l'acide sulphurique à 96%). Le ZnS utilisé a une granulométrie centrée autour de 0.3µm.

L'incorporation du ZnS dans le PA66 se fait par mélange. Le mélange est séché 20h à 100°C sous vide de 50 mbars environ puis introduit dans un dispositif d'extrusion double vis qui assure le mélange en phase fondue. Le taux d'incorporation de ZnS est de 0.5 ou 1% par rapport au poids total de la composition. Il est ensuite procédé au filage du mélange fondu avec une température en tête de filière de 286 °C environ et une vitesse au premier point d'appel de 4200 m/min, de manière à obtenir un fil continu multifilamentaire de 42 dtex pour 10 filaments. Le multifilament ou fil est constitué de 10 brins (la filière est constituée de 10 trous de 0.38mm) et le diamètre d'un brin est d'environ 20 µm.

Caractérisation des échantillons

Les propriétés des fils obtenus sont précisées ci-après :

- Allongement rupture : 93 à 97% (selon la norme ISO 2062)
- Tenacité rupture : 17 à 26 cN/tex (selon la norme ISO 2062)

Les fils ont également été caractérisés par une mesure de la masse molaire de la matrice PA par GPC. Les résultats obtenus sont précisés ci-après

<i>Composition</i>	<i>Masse du PA par GPC avec détection au réfractomètre</i>
PA 66	68 000 g/mol éq PS
PA 66 + 0.5% ZnS	64 000 g/mol éq PS
PA 66 + 1% ZnS	64 000 g/mol éq PS

Réalisation des tricots

La réalisation des surfaces tricotées est effectuée par tricotage monochute. On obtient des chaussettes de 10 cm de diamètre environ ayant un poids par unité de surface de 42 g/m² environ.

5

Exemple 3 : Caractérisation du comportement par rapport aux acariens des échantillons de poudre de polyamide 6.6 / ZnS obtenues selon l'exemple 1

10 Principe

Cette caractérisation est réalisée par un laboratoire agréé par le Ministère de l'agriculture, de la pêche et de l'alimentation. L'objectif est d'évaluer l'efficacité de poudres de PA additivées ou non de ZnS sur le contrôle de l'évolution d'une population d'acariens de la poussière (*dermatophagoïdes pteronyssinus*). Le suivi est effectué sur deux cycles de développement des acariens soit 6 semaines.

15

Elevage d'origine des acariens

Les acariens utilisés proviennent d'une souche de laboratoire élevée sur un substrat composé d'un mélange 50/50 (p/p) de germes de blé et de levures de bière en paillettes calibrées par tamisage (fragments inférieurs à 1 mm). La température est comprise entre 23 et 25°C et l'humidité relative maintenue à 75% par la mise en présence d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque. La souche est conservée à l'obscurité.

20

La souche est fournie par le Laboratoire des Insectes et Acariens des Denrées de l'Institut National de Recherches Agronomiques de Bordeaux (INRA) selon la norme AFNOR NF G 39-011.

25

Méthode expérimentale

La méthode s'inspire directement de la norme AFNOR NF G 39-011 avec les variantes suivantes :

- 30 ▪ L'unité expérimentale est constituée d'une enceinte de 8 cm de diamètre étanche aux acariens mais autorisant une aération et dans laquelle se trouve :
 - 5 g de milieu nutritif (aliment 1 / annexe NF G 39-011)
 - 5 g de poudre à tester, tapissant le fond de l'enceinte
- la recherche est effectuée par dépôt de 50 acariens dans ces dispositifs
- 35 ▪ 4 répétitions sont réalisées le même jour par facteur expérimental, y compris pour les lots témoins constitués du même dispositif mais avec la poudre non additivée.

Le contrôle consiste à compter le nombre d'acariens vivants après le délai de 6 semaines. Un comptage direct étant rendu impossible de par la structure du substrat, on utilise une extraction par la chaleur selon les recommandations de la norme AFNOR NF G 39-011.

- 5 Le critère d'efficacité d'un additif est alors défini comme le coefficient de contrôle de la population d'acariens (CP) soit :

$$CP = \frac{(\text{Population sur la poudre non additivée} - \text{population sur poudre additivée})}{\text{Population sur la poudre non additivée}} \times 100$$

Les comptages de population étant tous réalisés à 6 semaines.

L'interprétation de CP est la suivante :

- Plus CP sera proche de 0, et moins l'additivation sera efficace puisque la population sur l'échantillon additivé progressera au même rythme que celle sur l'échantillon non additivé ;
- Plus CP sera proche de 100, et plus l'additivation sera efficace en ayant éradiqué la population d'acariens et enrayé son processus d'expansion.

20 Résultats expérimentaux

Les tableaux suivants présentent la synthèse des données pour les différentes séries expérimentales :

Référence échantillon	Répétitions	Nombre d'acariens vivants	CP
PA 66 (témoin)	1	758	0 %
	2	796	
	3	823	
	4	814	
	moyenne	798	

Référence échantillon	Répétitions	Nombre d'acariens vivants	CP
PA 66 + 0.5% ZnS	1	67	90 %
	2	92	
	3	77	
	4	86	
	moyenne	80	

Référence échantillon	Répétitions	Nombre d'acariens vivants	CP
PA 66 + 1% ZnS	1	374	55%
	2	425	
	3	330	
	4	311	
	moyenne	360	

L'expansion naturelle des acariens sur les poudres non additivées valide l'essai dans la mesure où cela confirme les conditions extrêmement favorables auxquelles sont soumises les poudres : les populations d'acariens non soumises à l'additif ont en effet un

5 facteur d'accroissement de plus de 15.

L'additivation de ZnS enrayer le processus d'expansion de la population des acariens et de façon inattendue, d'autant moins que la concentration de ZnS dans la poudre de PA est importante.

10 Exemple 4 : Caractérisation du comportement par rapport aux acariens des échantillons de tricot de polyamide 6.6 / ZnS obtenus selon l'exemple 2

Cette caractérisation est réalisée dans le même laboratoire qui a effectué les tests de l'exemple 3. Le principe de la caractérisation, l'origine des acariens sont identiques. La

15 méthode est similaire sauf que l'unité expérimentale est constituée d'une enceinte de 8 cm de diamètre étanche aux acariens mais autorisant une aération et dans laquelle se trouve :

- 5 g de milieu nutritif (aliment 1 / annexe NF G 39-011)
- une parcelle de tricot à tester tapissant le fond de l'enceinte.

20 Le mode de comptage des acariens et le calcul du coefficient de contrôle de la population d'acariens (CP) est identique à l'exemple 3.

$$25 \quad CP = \frac{(\text{Population sur la poudre non additivée} - \text{population sur poudre additivée})}{\text{Population sur la poudre non additivée}} \times 100$$

Les comptages de population étant tous réalisés à 6 semaines.

Résultats expérimentaux

Les tableaux suivants présentent la synthèse des données pour les différentes séries

30 expérimentales :

<i>Référence échantillon</i>	<i>Répétitions</i>	<i>Nombre d'acariens vivants</i>	<i>CP</i>
PA 66 (témoin)	1	867	0 %
	2	813	
	3	859	
	4	881	
	moyenne	855	

<i>Référence échantillon</i>	<i>Répétitions</i>	<i>Nombre d'acariens vivants</i>	<i>CP</i>
PA 66 + 0.5% ZnS	1	119	85 %
	2	137	
	3	144	
	4	120	
	moyenne	130	

5

<i>Référence échantillon</i>	<i>Répétitions</i>	<i>Nombre d'acariens vivants</i>	<i>CP</i>
PA 66 + 1% ZnS	1	481	43%
	2	539	
	3	448	
	4	485	
	moyenne	488	

L'expansion naturelle des acariens sur les tricots non additivés valide l'essai dans la mesure où cela confirme les conditions extrêmement favorables auxquelles sont soumis les tricots : les populations d'acariens non soumises à l'additif ont en effet un facteur d'accroissement de plus de 15.

10

L'additivation de ZnS enraye le processus d'expansion de la population des acariens et de façon inattendue, d'autant moins que la concentration de ZnS dans la poudre de PA est importante.

15

REVENDEICATIONS

1. Utilisation du sulfure de zinc comme agent antiacarien
- 5 2. Composition à propriétés antiacariennes comprenant du sulfure de zinc comme additif
- 10 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la proportion en poids de sulfure de zinc par rapport au poids total de la composition est inférieure ou égale à 5%
- 15 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que la proportion est inférieure ou égale à 1%
- 20 5. Composition selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que la composition est polymérique
- 25 6. Composition selon la revendications 5, caractérisée en ce que la composition polymérique comprend une matrice thermoplastique
- 30 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est un polymère thermoplastique choisi dans le groupe comprenant les polyamides tels que le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12; les polyester tels que le PET, le PBT, le PTT; les polyoléfines tels que le polypropylène, le polyéthylène; les polyamides aromatiques, les polyamide imide ou les polyimides; les latex tels que les latex acryliques et uréthane; le PVC, la viscose, la cellulose, l'acétate de cellulose; leurs copolymères et alliages.
- 35 8. Fils, fibres ou filaments obtenus par filage tel qu'un filage en fondu ou un filage par voie humide, d'une composition polymérique selon l'une des revendications 5 à 7
9. Article mis en forme à partir d'une composition polymérique selon l'une des revendications 5 à 7
10. Article obtenu à partir de fils, fibres ou filaments selon la revendication 8

11. Article textile composite à propriétés antiacariennes caractérisé en ce qu'au moins un des composants de l'article comprend du sulfure de zinc.
- 5 12. Article textile selon la revendication 11, caractérisés en ce qu'il comprend comme composants au moins un support et des fils, fibres ou filaments
13. Article textile selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend un adhésif.
-
- 10 14. Article textile selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que les fils fibres ou filaments comprennent du sulfure de zinc
15. Article textile selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que le support comprend du sulfure de zinc
- 15 16. Article textile selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que l'adhésif comprend du sulfure de zinc
- 20 17. Article textile selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une surface floquée ou d'une surface touffetée

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.